

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-101603

(43)Date of publication of application : 12.05.1987

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
C08F 8/42
// B01D 53/36
B01J 31/06
C09D 3/727
C09D 5/00
C09D 5/00

(21)Application number : 60-241821

(71)Applicant : HOKUSHIN IND INC
AASU CLEAN:KK

(22)Date of filing : 29.10.1985

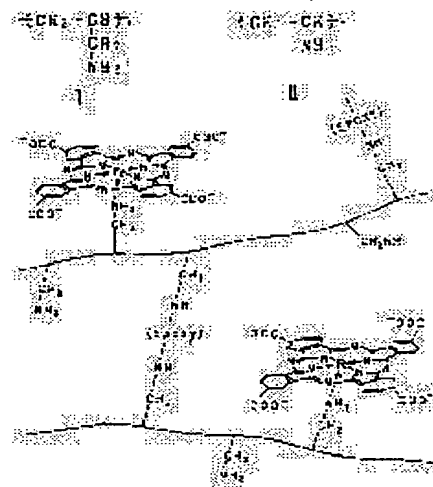
(72)Inventor : SHIRAI HIROYOSHI
SUGIURA KUNIO
INAMURA SEIICHI
SHIRASAKA HITOSHI
ISHII AKINORI

(54) POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition excellent in a function as an oxidation catalyst and electroconductivity, by covalently bonding part of the NH₂ groups of a polymer having NH₂ groups in its side chains with the central metal of a metal phthalocyaninepolycarboxylic acid and reacting the remaining NH₂ groups with a crosslinking agent to form crosslinkages.

CONSTITUTION: A polymer (A) having NH₂ groups in its side chains, such as polyallylamine of formula I or polyvinylamine of formula II, is reacted with a metal phthalocyaninepolycarboxylic acid (B) such as a metal phthalocyaninetetracarboxylic acid and a crosslinking agent (C) such as an epoxy resin, e.g., polypropylene glycol diglycidyl ether or an aziridine derivative in an aqueous solution at a pH adjusted to an alkaline side to obtain a polymer composition in which part of the NH₂ groups of component A are coordinately bonded with the central metal of component B and at least part of the remaining NH₂ groups are bonded with component C to form crosslinkages.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

;

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-101603

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)5月12日
C 08 F 8/00	MFZ	7167-4J	
8/42	MHU	7167-4J	
// B 01 D 53/36		H-8516-4D	
B 01 J 31/06		7158-4G	
C 09 D 3/727	PDP	6516-4J	
5/00	PPM	A-7224-4J	
	115		審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高分子組成物

⑮ 特 願 昭60-241821

⑯ 出 願 昭60(1985)10月29日

⑰ 発 明 者 白 井 汪 芳 長野県小県郡丸子町長瀬2496
 ⑰ 発 明 者 杉 浦 邦 夫 横浜市鶴見区獅子ヶ谷1019-81
 ⑰ 発 明 者 稲 村 聖 一 川崎市中原区小杉御殿町2丁目135
 ⑰ 発 明 者 白 坂 仁 横須賀市三春町5丁目88
 ⑰ 発 明 者 石 井 昭 典 横浜市南区中里3-14-2
 ⑰ 出 願 人 北辰工業株式会社 横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号
 ⑰ 出 願 人 株式会社アースクリン 上田市大字古里36番地9
 ⑰ 代 理 人 弁理士 小宮 良雄

明 細 書

1. 発明の名称

高分子組成物

2. 特許請求の範囲

1. 高分子側鎖にアミノ基を有し、該アミノ基のうちの一部と金属フタロシンニンポリカルボン酸中の中心金属とが配位結合し、前記の結合がなされていない残りのアミノ基のうち、少なくとも一部が架橋剤に結合し架橋されていることを特徴とする高分子組成物。

2. 前記側鎖にアミノ基を有する高分子がポリアリルアミンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高分子組成物。

3. 前記側鎖にアミノ基を有する高分子がポリビニルアミンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高分子組成物。

4. 前記金属フタロシンニンポリカルボン酸が金属フタロシンニンテトラカルボン酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高分子組成物。

5. 前記金属フタロシンニンポリカルボン酸が金属フタロシンニンオクタカルボン酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高分子組成物。

6. 前記架橋剤がエポキシ化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高分子組成物。

7. 前記架橋剤がアジリジン誘導体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高分子組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸化触媒機能や電気導電性を有する新規な高分子組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

従来より、酸化触媒機能を有し、電気導電性を有する有機金属化合物として金属フタロシアニンが知られている。例えば特開昭55-32195号公報には金属ポルフィラジン類である金属フタロシアニンを含む消臭剤が開示されている。これ

は金属フタロシアニンの電子の授受による酸化能を活用したものである。また金属フタロシアニンはπ電子を多く持つため電気特性に優れていることが知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

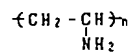
前記のような特性を有する金属フタロシアニンが高分子組成物の一部を構成していれば、その高分子組成物が酸化触媒機能や導電性機能を有することが予測される。その高分子組成物の特性によっては、それ自身で成形物にもできるし、成形物の素材の一部として混入することができる。また、紙や繊維などに塗布加工したり、塗料などに混入したりすることもでき、凡ゆる用途に応用できることになる。そして成形物や被塗装物などには、上記の各機能を付与できることになる。

本発明は、上記に鑑みてなされたもので、酸化触媒機能や電気導電性機能を有する高分子組成物を提供しようとするものである。

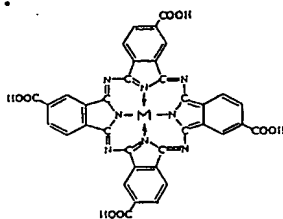
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、金属フタロシアニンに関する研究

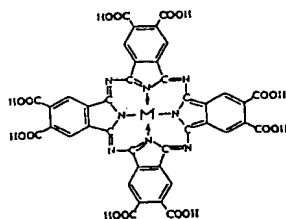
または下記構造式に示すポリビニルアミンでもよい。



金属フタロシアニンポリカルボン酸は、例えば下記構造式に示す金属フタロシアニンテトラカルボン酸である。



または下記構造式に示す金属フタロシアニンオクタカルボン酸でもよい。



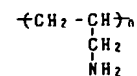
なおこれらの金属フタロシアニンポリカルボン

により以下の知見を得た。

金属フタロシアニンの構造は平面構造であるから、第2図(A)に示す金属フタロシアニンダイマーまたは同図(B)に示す金属フタロシアニン-ム-オキシダイマーを生じてしまう。そのため中心金属Mが他の物質の電子を授受しにくくなるので、触媒活性が弱まってしまう。したがってダイマーが生成しないようにする必要がある。

そのため本発明を適用する高分子組成物は、以下の構造になっている。高分子側鎖にアミノ基を有し、アミノ基の一部と金属フタロシアニンポリカルボン酸中の中心金属とが配位結合している。配位結合がされていない残りのアミノ基のうち、少なくとも一部が架橋剤に結合し架橋されている。

この高分子組成物を構成する側鎖にアミノ基を有する高分子は、例えば下記構造式に示すポリアリルアミンである。



酸の中心金属Mは、例えば、Fe、Co、Mn、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Mo、W、Osのものを使用できる。好ましくはFeまたはCoのもの、またはFeとCoのものを混合したものである。

架橋剤としては例えばエポキシ化合物で、グリセロールポリグリシジルエーテル(Glycerol Polyglycidyl Ether)、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether)、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(Polypropylene Glycol Diglycidyl Ether)、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(Neopentyl Glycol Diglycidyl Ether)、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル(1,6-Hexanediol Diglycidyl Ether)、ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(Dibromo Neopentyl Glycol Diglycidyl Ether)、オルトフタル酸ジグリシジルエステル(Ortho-Phthalic Acid Diglycidyl Ester)、トリメチロプロパンポリグリシジルエーテル(Trimethylolpropane Polyglycidyl Ether)、ジグリセロールポリグリシ

ジルエーテル(Diglycerol Polyglycidyl Ether)、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(Poly glycerol Polyglycidyl Ether)、ソルビトールポリグリシジルエーテル(Sorbitol Polyglycidyl Ether)、アリルグリシジルエーテル(Alllyl Glycidyl Ether)、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル(2-Ethylhexyl Glycidyl Ether)、フェニルグリシジルエーテル(Phenyl Glycidyl Ether)、フェノール(エチレンオキサイド)グリシジルエーテル(Phenol(EO) Glycidyl Ether)、パラ第三ブチルフェニルグリシジルエーテル(P-tertiary Butyl Phenyl Glycidyl Ether)、ジブロモフェニルグリシジル(Dibromo Phenyl Glycidyl)、ラウリルアルコール(エチレンオキサイド)グリシジルエーテル(Lauryl Alcohol(EO) Glycidyl Ether)がある。

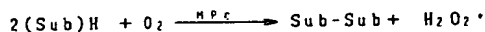
架橋剤として前記エポキシ化合物以外には、アジリジン誘導体がある。例えばテトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジプロピオネート(Tetramethylolmethane-tri-β-

性で、水系で反応させ結合させることができる。同時に架橋がされるため、得られた高分子組成物の耐水性、耐溶剤性、耐熱性が向上している。

なお本発明の高分子組成物に結合している金属フタロシアニンの酸化触媒の作用は、以下のような機能によるもので、特に異臭物質の分解に役立つ。

① オキシターゼとしての機能

分子状酸素による酸化反応(空気中の酸素による自動酸化作用)。



なお式中SubはSubstrate(基質)の略。

MPC: 金属フタロシアニン

(Sub)H: 異臭物質で例えば H_2S 、 R-SH (メルカプタン誘導体)、 R-CHO (アルデヒド誘導体)、 R-NH_2 (アミノ誘導体)、 R-OH (アルコール誘導体)

Sub-Sub: 酸化生成物

② ペルオキシターゼとしての機能

aziridihilpropanate)がよい。

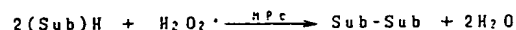
第1図には、アミノ基を有する高分子がポリアリルアミン、金属フタロシアニンポリカルボン酸がFeフタロシアニンテトラカルボン酸、架橋剤がエポキシ化合物である場合の、高分子組成物の構造を示してある。

(作用)

本発明の高分子組成物は、結合している金属フタロシアニンの電子の授受により酸化触媒の作用をする。金属フタロシアニンが高分子に結合して、高分子の鎖による立体障害があるため、金属フタロシアニンはダイマー(第2図参照)になりにくい。加えて金属フタロシアニンの周辺にあるカルボン酸イオンどうしの反発があるため、ダイマーはさらに生じにくくなっている。したがって酸化触媒の作用が非常に活性化する。また金属フタロシアニンのπ電子の移動により導電性の作用をする。

上記の側鎖にアミノ基を有する高分子および金属フタロシアニンポリカルボン酸は、ともに水溶

上記①で生成した過酸化水素(※印)による酸化反応(①に連鎖して起こる)。



③ オキシゲナーゼとしての機能

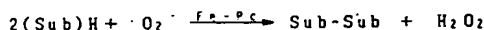
例えばインドール核、ピリジン核などの複素環状化合物からなる悪臭物質を酸化開裂させる反応。インドール核の場合には以下の反応。



酸化開裂による生成物は上記①・②の反応でさらに分解される場合もある。なお、悪臭物質(Sub)Hは、インドール核などの複素環状化合物も含め遊離しやすいH基を持っているのが特徴である。

金属フタロシアニンを中心にした上記①～③の反応機構を、第3図の(a)～(f)を参照しながら説明する。なお第3図に示すFe-Pcは、フタロシアニンの中心金属MがFe(Ⅲ)である場合の、立体的な構造を省略して示したものである。

- (a) 金属フタロシアニンの触媒反応圈に悪臭物質 (Sub)Hが近づく。
- (b) 悪臭物質 (Sub)Hが金属フタロシアニン金属原子 Fe(III) に配位し錯体が形成される。
- (c) O_2 (②の反応なら H_2O_2) が吸着される。
- (d) 電子 e が移動して Fe(III) が Fe(II) になり Sub \cdot と H_2O_2 (または②の反応なら H_2O) が離脱する。Sub \cdot は他の Sub \cdot とただちに反応して Sub-Sub を生成する。すなわち前記① (または②) の反応が起きる。
- (e) Fe(II) から電子 e が近傍の O_2 に移動する。
- (f) Fe(II) は当初の Fe(III) に戻ると共にスーパーオキシドラジカル酸素 $\cdot O_2^-$ を生成する。生成した $\cdot O_2^-$ は下記式により悪臭物質 (Sub)H を分解する (前記①の反応参照)。



前記①～③の反応は(a)～(f)の循環機構により起る。

さらに本発明の高分子組成物では、金属フタロ

シアニン中の Fe(III) が5配位の状態になっており、悪臭物質 (Sub)Hが Fe(III) に配位しやすくなる。すなわち第4図に示してあるFeフタロシアニンでFe(III)の1～5が配位結合している状態になっているから、上記(b)の機構で悪臭物質 (Sub)Hが6の位置に配位しやすくなる。したがって前記①～③の反応が速やかに起りやすくなる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例1

Fe(III) フタロシアニンテトラカルボン酸1.0gとポリアリルアミン塩酸塩3.0gとジプロピレングリコールジグリシジルエーテル0.3gを水100 mlに溶解する。この水溶液をNaOH水溶液でPH10のアルカリ性に調整することにより、アミノイオン ($-NH_3^+$) の生成を抑制し、アミノ基 ($-NH_2$) のまま Fe(III) フタロシアニンテトラカルボン酸の中心 Fe(III) に配位させる。この溶解液を離型剤を塗布してあるガラス板上に流し、水分を蒸発させ製膜する。それをオープンにより70℃で2時間熱処

理する。そのフィルムを0.01規定 HCl水溶液で洗浄してから繰返し水洗しNaCl、HClを洗い流す。得られたフィルムは吸収スペクトルが $\lambda_{\text{MAX}}=685\text{nm}$ 、分子吸光系数 $\epsilon = \text{約} 13000$ で Fe(III) フタロシアニンのFeにアミノ基が配位していることが確認された。また水～温湯～熱湯に長時間浸漬しても溶解せず、熱湯に長時間浸漬すると僅かに膨潤する。メタノール、アセトン、ベンゼン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドなどの溶剤に不溶である。すなわち、得られたフィルムは金属フタロシアニンが配位結合しており、また架橋がされており、本発明の高分子組成物であることが確認できる。このフィルムの電気抵抗値は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度で、一般の高分子物質の電気抵抗値が $10^{11} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるのに対しかなり小さい。

実施例2

Fe(III) フタロシアニンオクタカルボン酸0.3gとポリアリルアミン0.3gとグリセロールポリグリシジルエーテル1.0gを水100mlに加え、KOH水溶液でPH10に調整しながら溶解する。この溶解液にポ

リビニルアルコールのフォームを浸漬した後、オープンにより70℃で2時間熱処理をして乾燥する。そのフォームを0.01規定 HCl水溶液で洗浄し、さらに繰返し水洗する。フォームは青色で、本発明の高分子組成物が担持されたフォームが得られる。得られたフォームをガラス管に詰め、そのガラス管の一方端からメルカプタン類 (悪臭物質の一例) を送り込み、他方端から出てくる気体を分析したところジサルファイド類 (無臭) が検出されメルカプタン類は検出されなかった。また出てくる気体を感応試験したところ悪臭は感じられなかった。この消臭性能は、1年の連続試験を経た現在も持続されており、高分子組成物が消臭反応の触媒として作用しているため、消耗したり劣化したりするものではない。

(実施例)

実施例1

Co(II) フタロシアニンオクタカルボン酸ナトリウム塩0.5gとグリセロールポリグリシジルエーテル1.0gをポリビニルアミン塩酸塩2.5gの水溶液

100mlに加え、KOH水溶液でPH10に調整しながら溶

実施例3

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

解する。この溶解液にレーヨンの不織布を浸漬すると青色に染まる。それをオープンにより70℃で2時間熱処理をして乾燥する。その不織布を0.01規定 HCl水溶液で洗浄し、さらに繰返し水洗する。これにより、本発明の高分子組成物が担持された不織布が得られる。得られた不織布は前記実施例2と同じ試験により消臭機能が確認された。

実施例4

Co(II) フタロシアニンテトラカルボン酸ナトリウム塩0.4gとポリアリルアミン塩酸塩2.5gを水100mlの割合で加えた溶液を木材表面に吹付け塗装し、半乾燥状態のときソルビトールポリグリシジルエーテルを吹付け塗装する。この塗装面を摩擦帯電テストしたところ、木材表面に市販のアクリル塗料を吹付け塗装したものより、帯電量が少なかった。

実施例5

Fe(III) フタロシアニンオクタカルボン酸0.3gとポリアリルアミン0.3gとテトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジルプロピオネート1.0gを水

100mlに加え、KOH水溶液でPH10に調整しながら溶解する。この溶解液にポリビニルアルコールのフォームを浸漬した後、オープンにより70℃で2時間熱処理をして乾燥する。そのフォームを0.01規定 HCl水溶液で洗浄し、さらに繰返し水洗する。フォームは緑青色で、本発明の高分子組成物が担持されたフォームが得られ、消臭性機能が確認された。

(発明の効果)

本発明を適用する高分子組成物は、それ自身で成形物にもできるし、成形物の素材の一部として混入することができる。また、紙や繊維などに塗布加工したり、塗料などに混入したりすることもでき凡ゆる用途に応用できる。

そして成形物や塗装物などは、結合している金属フタロシアニンが電子を授受するため、酸化触媒作用をする。したがって悪臭物質を消臭する機能がある。また金属フタロシアニンの導電性作用により、成形物や塗装物などの帯電を防止することができる。さらにフィルムなどの成形物にヨウ

素、ホウ素などをドーブして半導体として使用することもできる。

以上説明したように、本発明を適用する高分子組成物は、種々の形状にすることができ、凡ゆる用途に使用できる。そして上記の如く優れた機能を有しているものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を適用する高分子組成物の構造の一例を示す図、第2図は金属フタロシアニンのダイマーの構造を示す図、第3図は金属フタロシアニンの反応機構を説明する図、第4図は金属フタロシアニンの立体構造を説明する略図。

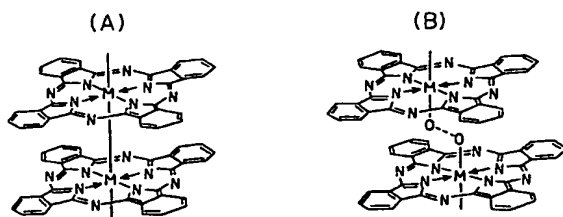
特許出願人 北辰工業株式会社

同 株式会社 アースクリーン

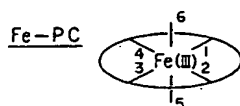
代理人 弁理士 小宮良雄



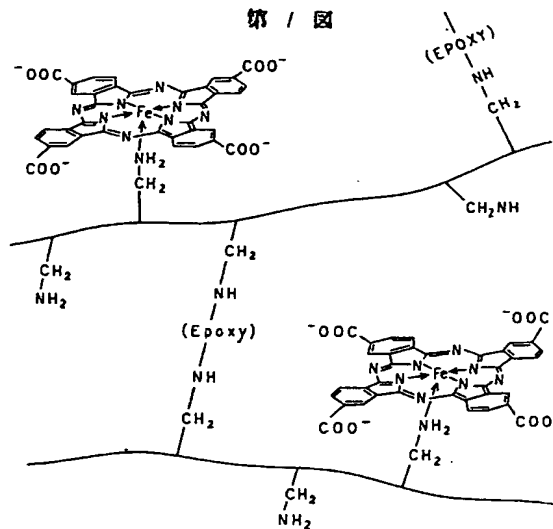
第 2 図



第 4 図



第 1 図



第 3 図

